

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-81914

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月12日

H 01 G 9/00

A-7924-5E

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑮ 特 願 昭61-226216

⑯ 出 願 昭61(1986)9月26日

⑰ 発 明 者	森 本 剛	神奈川県横浜市港南区日限山3-20-25
⑱ 発 明 者	平 塚 和 也	神奈川県横浜市戸塚区弥生台72-7
⑲ 発 明 者	真 田 恭 宏	神奈川県横浜市緑区中山町58-1
⑳ 発 明 者	有 賀 広 志	神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
㉑ 出 願 人	旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉒ 出 願 人	エルナー株式会社	神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
㉓ 代 理 人	弁理士 梅村 繁郎	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 分極性電極と電解液との界面において形成される電気二重層を利用した電気二重層コンデンサにおいて、集電体および/または、コンデンサの構成部材を収納する収納ケースの少なくとも電解液と接触する部分が、0.1~2.0重量%の窒素を含有する合金鋼により形成されていることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

(2) 前記合金鋼が、Fe 50.0~75.3重量%、Cr 10.0~35.0重量%、Ni 0~25.0重量%、Mo 0.1~5.0重量%を含有するものである特許請求の範囲第1項記載の電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気二重層コンデンサに関するものである。

(従来の技術)

電気二重層コンデンサにおいて、集電体およびコンデンサの構成部材を収納する収納ケースの材質に関しては従来、特開昭50-44461号公報、同50-44464号公報、同58-206116号公報、同60-263418号公報などに記載されたものがある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これらの電気二重層コンデンサにおいては、たとえば電解液と接触する集電体あるいは収納ケースの材料としてアルミニウムやステンレスを用いた場合には、これらの材料のアノード酸化によって不動態化することなく、部分的に溶解現象を起すという問題点があった。また、チタン、ニオブなどの非作用金属を材料として用いた場合にも、高電圧充電を行った際には、アノード溶解に起因する腐食が発生するため、コンデンサの耐電圧の定格値を低く設定せざるを得ないという問題点があった。

本発明は、電気二重層コンデンサの集電体や収

納ケースに用いられる材料に特有の前記問題点を解決して、高温条件下での容量劣化が少なく長期信頼性に優れた電気二重層コンデンサを提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

前記の問題点を解決するため本発明は、分極性電極と電解液との界面において形成される電気二重層を利用した電気二重層コンデンサにおいて、気電体および/または、コンデンサの構成部材を収納する収納ケースの少なくとも電解液と接触する部分が、0.1～2.0重量%の窒素を含有する合金鋼により形成されていることを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するものである。

本発明で用いられるコンデンサの集電体および収納ケース、特にこれらの電解液と接触する部分は0.1～2.0重量%の窒素、特に好ましくは0.2～1.5重量%の窒素を含有する合金鋼、たとえばステンレス鋼により形成されている。窒素の含有量が0.1重量%以下の合金鋼では電気化学的な溶解が起り易く、また電解液中の不純物などに起因

する腐食、特に微量のハロゲンによる孔食が発生し易い。また、窒素の含有量が2.0%以上になると、合金鋼としての均一な溶解、さらには圧延が困難となり、機械的強度も低下する。0.1～2.0重量%の窒素を含有した合金鋼の中でも、Fe 50.0～75.3重量%、特に55.0～70.0重量%、Cr 10.0～35.0重量%、特に15.0～32.0重量%、Ni 0～25.0重量%、特に0.5～20.0重量%、およびMo 0.1～5.0重量%、特に1.5～4.8重量%を含有するものは耐食性が優れているので特に好適である。

本発明の電気二重層コンデンサに用いる収納ケースとしては、前記組成の合金鋼を溶解、圧延して得られる薄板またはラミネート板を適宜加工して用いることができる。また、集電体としては、前記の収納ケースと同様の薄板または箔、あるいは加工したエキスパンドメッシュを用いることができる。

本発明において用いられる電解液としては、特に限定されるものではなく、通常電気二重層コン

デンサに用いられるもの、すなわち電気化学的に安定な電解質(溶質)を、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、スルホラン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ニトロメタンなどの極性有機溶媒に0.1～3モル/l、好ましくは0.5～1.5モル/lの濃度で溶解したものが使用できる。

本発明で用いられる電解液の溶質としては、たとえば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムなどのカチオンと、4フッ化ホウ酸、6フッ化リン酸、過塩素酸、6フッ化ヒ酸、4塩化アルミン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸などのアニオンとを組合せてなる塩などが好適に使用される。

これらの塩の中で、溶媒に対する溶解度、溶液の電気伝導度および電気化学的安定性の点で、テトラアルキルホスホニウムまたはテトラアルキルアンモニウムの4フッ化ホウ酸塩、6フッ化リン

酸塩、6フッ化ヒ酸塩、過塩素酸塩またはトリフルオロメタンスルホン酸塩などは特に好適な電解質である。

本発明において使用する分極性電極の材質については、特に限定されないが、電解液に対して電気化学的に不活性で、かつ比表面積の大きな活性炭あるいは活性炭繊維を使用するのが好ましい。

特に、活性炭にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの結着剤を添加し、ロール成型してシート化し、さらに必要に応じて延伸処理などを施した電極は、単位体積当りの容量、強度および長期信頼性に優れているので好適に使用される。

このような電極をコンデンサの形状に適合するよう加工形成させた電極間に多孔質セパレータを挟み、前記のような電解液を含浸又は満たし、これを本発明の合金鋼よりなるケース中に密閉することにより電気二重層コンデンサを得ることができる。

多孔質セパレータとしては、例えばポリプロピ

レン繊維不織布、ガラス繊維混抄不織布等が好適に使用できる。

又、セパレータの厚みは50～200 μ m、望ましくは100～150 μ mとするのが適当である。

(実施例)

次に、実施例および比較例を図面を参照して具体的に説明する。

本発明の実施例および比較例に共通のものとして第1図に示すようなコイン型の電気二重層コンデンサのユニットセル(直径20mm、厚み2.0mm)を次のようにして製作した。まず、活性炭粉末(比表面積約2,000 m^2/g)に10重量%のポリテトラフルオロエチレンを添加して湿式混練によってシート化した。このようにして得られたシートを円板状に打ち抜いて分極性電極1(直径15mm、厚さ0.7mm)とし、分極性電極1とこれと同一の組成、形状を有する分極性電極2とをポリプロピレン繊維不織布よりなるセパレータ3を介して第1表に示す種々の材質の合金鋼製のキャップ4(充電時⑥側)およびSUS304製の缶5(充

電時⑥側)からなる外装容器中に収納する。次に、ユニットセル中に所定の電解液を注入して分極性電極1、2およびセパレータ3中にこの電解液を充分に含浸させた後、ポリプロピレン製バックリング6を介してキャップ4および缶5の端部をかして封口し一体化した。

前述のようにして製作した電気二重層コンデンサのユニットセルを使用し、第1表に示すような種々の電解液を用いた各セルについて、2.8Vの電圧を印加したときの初期容量(F₀)および内部抵抗を測定した後、引続いてこのセルに2.8Vの電圧を印加しながら70℃で1000時間貯蔵した後の容量を測定し、初期容量(F₀)からの容量劣化率(%)を算出した。

実施例1～5および比較例1～3の測定結果は第1表に示した。

なお、第1表中、PCはプロピレンカーボネートを、SLはスルホランを、Eはエチル基を、Buはn-ブチル基を表わす。また、電解液の濃度は実施例、比較例ともすべて0.5M/Lとした。

(発明の効果)

本発明によれば、集電体および収納ケースの少なくとも電解液と接触する部分が、0.1～2.0重量%の窒素を含有する合金鋼により形成されていることにより、高温条件下での容量劣化が少なく長期信頼性に優れた電気二重層コンデンサを得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による電気二重層コンデンサの一実施例を示す部分断面図である。

- 1、2……分極性電極、
- 3……セパレータ、
- 4……キャップ、
- 5……缶、
- 6……バックリング。

特許出願人 旭硝子株式会社

代理人

梅村繁



第1表

	組成(重量%)					電解液 (0.5M/L)	初期容量 (F ₀)	容量劣化率 (%)
	N	Fe	Cr	Ni	Mo			
1	0.3	56.7	22	16.5	4.5	Bu ₄ PBPF ₄ /PC	2.20	5.8
2	0.3	56.7	22	16.5	4.5	Bu ₄ PBPF ₄ /SL-PC(2:1)	2.10	3.7
3	0.3	56.7	22	16.5	4.5	Et ₄ NBPF ₄ /PC	2.18	6.9
4	0.5	56.5	22	16.5	4.5	Et ₄ PBPF ₄ /PC	2.28	8.2
5	0.2	65.0	20	12.8	2.0	Et ₄ NBPF ₄ /PC	2.20	8.5
1	0.007	67.8	30.0	0.18	2.0	Bu ₄ PBPF ₄ /PC	2.20	35.9
2	0.05	56.0	22	16.5	5.5	Bu ₄ PBPF ₄ /PC	2.20	23.2
3	0	74.0	18.0	8.0	0	Bu ₄ PBPF ₄ /PC	2.18	39.8
実施例								
比較例								

第 1 図

